

合金固溶体相转变的 ϵ -T 曲线研究

Investigation on ϵ -T Curves of the Solid Solution Phase Transitions

刘德添 李德萱
Liu Detian Li Dexuan

(广西大学 南宁市西乡塘东路10号 530004)
(Guangxi University, 10 East Xixiangtang Road, Nanning, Guangxi, 530004)

摘要 对 $Fe_{99.99}$ 和 $Al_{97}Cu_3$ 两种合金分别与 Cu 配对所得的 ϵ -T 曲线进行了研究分析, 提出了用 ϵ -T 曲线方法测定某些合金体系固溶体区的可行性设想。

关键词 热电势 ϵ -T 曲线 合金固溶体 相转变温度

Abstract The ϵ -T (emf-temperature) curves of thermocouples, $Fe_{99.99}Cu_{0.01}$ -Cu and $Al_{97}Cu_3$ -Cu, were determined and discussed. The ϵ -T curves technique could be used to determine the solid solubilities in some alloy systems.

Key words thermo-emf, ϵ -T curve, alloy solid solutions, phase transition temperature

不同金属焊成热电偶所产生的热电现象, 已被作为测量温度手段广泛应用。而市上出售这种热电偶, 其热电势 ϵ 与温度 T 变化的关系, 在使用温度范围内是呈线性或者近似线性的。也就是说, 用作电偶的金属材料, 在使用温度区是不存在相变的。我们的工作, 就是利用不同金属配对能产生热电现象, 研究配对金属其中有一根为固溶体材料在发生固溶体相转变时, 其 ϵ 与 T 的关系。

1 实验

为了保证实验过程中配对金属有固溶体相转变发生, 我们选用了含碳为 0.01% 的铁丝和 $Al_{97}Cu_3$ (下标为合金元素含量重量百分比, 下同) 两种合金分别与纯铜丝焊成热电偶。 $Al_{97}Cu_3$ 是高频电炉熔炼后制成丝的。两种材料都经过退火热处理后才制成热电偶的。制成的热电偶分别以它们替代高温差热仪的差热电偶在 CR-G 高温差热仪上进行实验。升温速度为 10°C/min。热电势用 UJ36 电位差计人工记录。为了便于与 μ DTA 曲线比较, 还用同样条件作出这两种合金的差热 μ DTA 曲线。实验结果如图 1、图 2。

2 结果与讨论

2.1 ϵ -T 曲线与合金固溶体相转变温度关系

从图 1、图 2 看到, 两图的两条曲线形状是不相

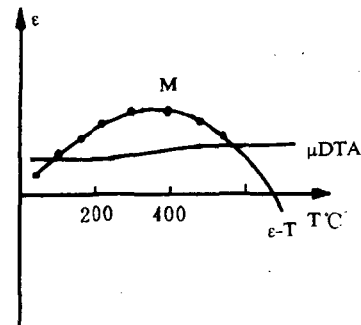


图 1 $Fe_{99.99}Cu_{0.01}$ -Cu 的 ϵ -T 曲线和 $Fe_{99.99}Cu_{0.01}$ 的 μ DTA 曲线
Fig. 1 Curves of both $Fe_{99.99}Cu_{0.01}$ -Cu and $Fe_{99.99}Cu_{0.01}$ μ DTA

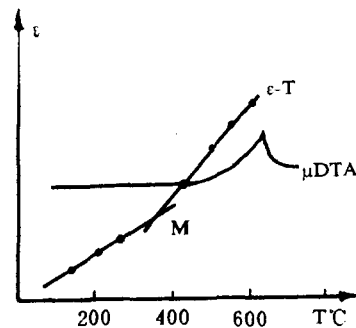


图 2 $Al_{97}Cu_3$ -Cu 的 ϵ -T 曲线和 $Al_{97}Cu_3$ 的 μ DTA 曲线
Fig. 2 Curves of both $Al_{97}Cu_3$ -Cu μ -T and $Al_{97}Cu_3$ μ DTA

同的。图1是一条抛物线,在较低温度时, ϵ 与T的关系可以近似用线性关系表述,但随温度升高, ϵ -T曲线出现一个极值M。图2则是一条折线,当温度升高到某一温度时, ϵ -T曲线出现了一个拐点M。如果把这两种合金与Fe-C和Al-Cu二元系合金相图对照,便可发现这两个 ϵ -T曲线出现极值(拐点)M所对应的温度,恰好是合金 $\text{Fe}_{99.99}\text{Co}_{0.01}$ 和 $\text{Al}_{97}\text{Cu}_3$ 的固溶体相转变温度^[1,2]。

2.2 发生固溶体相转变的 ϵ -T曲线出现极值(拐点)M的广泛性

程守洙等^[3]引用的铁-铜 ϵ -T曲线,其形状与我们实验的图1是相同的,但极值M点所对应的温度(275℃)比图1低,但又比纯铁发生固相转变温度高。福里斯等^[4]提到的银锌组对的热电偶,其 ϵ -T曲线也存在极值(拐点)M,在0~100℃时, ϵ 以+0.5 $\mu\text{V}/\text{C}$ 变化。而300~400℃时, ϵ 却以+4.5 $\mu\text{V}/\text{C}$ 变化。这两个资料都没有提供金属材料纯度,但按当时的工业水平,推想它们所使用的金属Fe和Zn,是含有一定微量杂质元素的铁碳合金和Zn合金。这种推想是完全可能和合理的。如前全苏国家标准对Zn纯度的规定,最高一级为99.99%Zn,而最低一级只达到97.5%Zn。其主要杂质为Pb、Fe、Cd、(Cu、Su、Sb)^[5],有时Cd含量最高达到1%^[6]。杂质元素Cu和Cd都可部分地溶到Zn中形成固溶体。它们在Zn中的固溶体分别为:0.65% Cd (150℃), 2.5% Cu (350℃), 0.3% Cu (100℃), 1.65% Cu (300℃)和0.009% Fe (150℃)^[7]。另一方面,如果根据上述资料所提供的 ϵ -T曲线看,其极值(拐点)M恰好对应Fe-C和Zn-Cu、Zn-Cd二元素相应合金的固溶体相转变温度^[1]。如果把这两个资料与我们的实验一并考虑,可以得出结论,在许多有固溶体相转变的合金,其 ϵ -T曲线都会出现极值(拐点)M。

2.3 实用热电偶的 ϵ -T曲线

实用上的热电偶,在使用温度范围内,其 ϵ -T曲线没有出现极值(拐点)M, ϵ 与T的变化始终保持线性或近似线性关系^[7],如果进一步分析就可发现,其

选定的使用温度范围和热电偶组对的合金成分,都避免了使其在使用过程中可能出现相变发生。这个情况实际已向我们暗示, ϵ -T曲线奇点的出现是与热电偶配对合金发生相转变联系着的。

2.4 ϵ -T曲线与 μDTA 曲线比较

μDTA 曲线反映合金相转变温度,是靠合金自身发生相转变时潜热的吸收或释放而引起温度场局部发生变化来为检测系统提供信号而确定的。但合金固溶体相转变时,这种潜热的吸收或释放未能引起温度场发生明显的局部变化,致使检测系统难于检录这些微弱信号。从图1、图2可以看到, ϵ -T曲线极值(拐点)M所确定的固溶体相转变温度要比 μDTA 曲线所反映的固溶体相转变温度明显和直观得多。

由此我们设想利用 ϵ -T曲线这个特点测定某些合金固溶体相边界是可行的。

3 结论

(1) 合金固溶体相转变时,其 ϵ -T曲线出现极值(拐点)M是广泛存在的。

(2) 可以设想利用寻找 ϵ -T曲线极值(拐点)的办法来测定某些合金固溶体相转变温度。

参考文献

- 1 Mo Hansen. Constitution of binary alloys. 2nd Ed. London: MCGRAW-Hill, 1958. P. 359, 446, 651, 740.
- 2 Smithells C J. Metals reference book. 3rd Ed. London: 1962. P. 400.
- 3 程守洙等. 普通物理学. 第四版. 北京: 人民教育出版社, 1982. P. 109.
- 4 福里斯 C 等. 普通物理, 第二卷. 北京: 高等教育出版社, 1959. P. 181.
- 5 КАЩЕНКО F A. 金属学原理. 下册. 上海: 龙门联合书店, 1954. P. 460.
- 6 贵阳地球化学研究所. 矿物X射线粉晶鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1987. P. 6.
- 7 崔庆坤. 高温仪表的修理和调整. 北京: 冶金工业出版社, 1961. P. 9.

(责任编辑: 蒋汉明)